







POST-COMBUSTION CATALYSTS

Patent number: WO9201505
Publication date: 1992-02-06
Inventor: MONCEAUX LAURENCE ANNIE (FR); COURTINE
PIERRE EUGENE (FR); XIAN HUA (FR); SRI RAHAYU
WURYANINGSIH (FR)
Applicant: SPECIALITES ET TECH EN TRAITEM (FR)
Classification:
- international: **B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63;**
B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94;
B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-
7): B01D53/36; B01J23/00
- european: B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63;
B01J23/656B; B01J23/89G4
Application number: WO1991FR00609 19910724
Priority number(s): FR19900009502 19900725

Also published as:

 EP0540635 (A1)
 FR2665089 (A1)
 EP0540635 (B1)

Cited documents:

 EP0255625
 US4049583
 WO8905186
 EP0337730

Report a data error here

Abstract not available for WO9201505

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula: $LxL'1-xMyM'zPHI1-y-zO3$, wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.08$, with $0.85 < y + z \leq 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (J P)
 ⑩ 公表特許公報 (A)

⑩ 特許出願公表
 平5-509033

⑩ Int. Cl.
 B 01 J 23/84
 B 01 D 53/36

識別記号
 104 A 8017-4G
 ZAB 8042-4D
 104 A 8042-4D

庁内整理番号

審査請求 未請求
 予備審査請求 有

⑩ 公表 平成5年(1993)12月16日

部門(区分) 2(1)

(全 8 頁)

⑩ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑩ 特 願 平3-513200
 ⑩ 出 願 平3(1991)7月24日

⑩ 願文提出日 平5(1993)1月22日
 ⑩ 国際出願 PCT/FR91/00609
 ⑩ 国際公開番号 WO92/01505
 ⑩ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ⑩ 1990年7月26日 ⑩ フランス(FR) ⑩ 90/09502

⑩ 発 明 者 モンソー、ローランス アニー フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィ
 クトル・ユーゴー 1695
 ⑩ 出 願 人 スペシアリテ・エ・テクニーク フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴィレツト ジ
 ク・ザン・トレイトマン・ド・イー 1
 シュルフェース・エステーター
 エス

⑩ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

⑩ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR
 (広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S
 E(広域特許), US

最終頁に続く

発 明 の 説 明

1. 一般式

$$L_x L_y L_z M_1 M_2 M_3 \dots M_n \quad (1)$$

を有し、ここに

L はランタニドと珪素から選択した元素を示し、

L' は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb およ
 b Na から選択した元素を示し、

M は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu から選
 択された遷移金属を示し、

M' は Pt, Ru, Pd, Rh から選択された少なく
 とも一種の金属を示し、

⑩ はカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

0 < x < 0.5, 0.85 < y < 1, 0 < z < 0.08,
 0.85 < x + y + z < 1 であるペロブスカイト型の活性相
 を有する触媒ガス処理用の触媒。

2. L は La, Y, Nd, Pr を示し、L' は Sr を示
 し、M が Mn または Co を示すことを特徴とする請求項
 1 記載の触媒。

3. L が La を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触
 媒。

4. これらが所しだし成形によるものであることを特徴
 とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

5. これらが支持体上に設置されていることを特徴とす
 る請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項 5 記載の触媒。

7. M' が少なくとも Pt または Pd を示すことを特徴
 とする請求項 1 または 6 記載の触媒。

8. M' が少なくとも Ru または Rh を示すことを特徴
 とする請求項 1 または 7 記載の触媒。

9. 0 < x < 0.1, y + z < 1, また 0.85 < y <
 1 であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記
 載の触媒。

10. ディーゼル機関からの排を含む燃焼ガスの処理用
 であって特に次の式を有する触媒:

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Pd_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Rh_{0.001} \oplus 0.001 O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} \oplus 0.001 O_3$$

を使用する請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒の使
 用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の
 式を有する触媒:

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Pt_{0.001} \oplus 0.001 O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Rh_{0.001} \oplus 0.001 O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Pt_{0.001} Rh_{0.001} \oplus 0.001 O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Pt_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.8} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_3$$

を使用する請求項 1 乃至 10 の任意 1 項記載の触媒の
 利用。

12. 石油機関ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ソル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合で、 L' および M' の前駆体および M' の先駆物質の溶液から出発することを得とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. L 、 L' および M' の前駆体はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属 M' の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で乾燥させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを得とする請求項14記載の方法。

15. L 、 L' および M' の前駆体はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属 M' の先駆物質が添加され、前駆体と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを得とする請求項13記載の方法。

【技術分野】

本発明は触媒ガスの触媒使用の触媒に関する。

【背景技術】

触媒ガスを浄化するのに使用する触媒は2層のカテゴリに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する酸化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する還元触媒。

触媒ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコーデライトヘニカム (cordierite honeycomb) を覆っている安定化アルミナ層上にできるだけ細かく貴金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のレニタリングとアルミナの炭化の為に時間と共に劣化する。

四角体が形成され、または金属が粒子の内部または表面に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の関係では何れ困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無視できない量の高価

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後述使用触媒の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の触媒ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の触媒ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の開示】

本発明は下記に記述の一般式を有するペロブスカイト (perovskite) 型の活性相を有する触媒ガス処理用の触媒に関し：



ここに、

L はランタニウムと土壌から選択した元素を示し、

L' は Sr 、 Ca 、 Ba 、 Ce 、 K 、 Bi 、 Rb および Nb から選択した元素を示し、

M は Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni および Cu から選択された遷移金属を示し、

M' は Pt 、 Ru 、 Pd 、 Rh から選択された少なくとも1種の金属を示し、

O はカチオンラタナ (cation lacuna) を示し、

$0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 0.0$

B 、 $0.85 < y + z \leq 1$ 、である。

本発明の触媒としては、 L は好ましくは La 、 Y 、 Nd 、および Pr から選択された元素を示す。

好ましくは、 L' は Sr 、 L は La または Nd 、また M は Mn または Co が有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの触媒ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石炭燃焼ボイラーからのまたは内燃機関からの触媒ガスの処理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの触媒ガスの浄化に特に有用で、また特に低酸素に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、低酸素の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは触媒が不完全で無効であることを示しているが、一方低酸素と触媒との接触の場合には、大規模の吸熱信号を示し、非常に良好な性能を証明し、従って疑いのない触媒性能を示す。本発明の触媒の使用は更に燃焼の点火遅延と点火遅延と燃焼遅延の差とを目ざって減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の触媒ガスプローブ、または燃焼による炭素の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または重炭酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラタナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで $0 < x < 0.01$ であ

り0.85より1以下である。

カチオンラジカルの存在は表面に固く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒表面の酸化状態と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを容易に容易にする。

本発明の触媒は、自動車排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は腐食による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていず $Pt_{1.4}^{+}$ の形のマトリックス中に包蔵され、採用した製造法の為に一様である。従って、揮発性の酸化物に酸化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシントリングによる活性度の減少と云うような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルチニウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に重炭酸の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルチニウムは揮発性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性剤は容易の方法で合成可能である。ゾル-ゲル合成が特に適当である。

最初の方法では得土酸、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硫酸塩の形で所要の割合で(化学当量でもそうでなくとも)導入し次に α -ノルボルネン酸の水溶液中に注

意しながら混合して溶解する。貴金属(PtとRu)は α -ノルボルネン酸または酸化ルチニウムの形で導入する。この溶解の固形物濃度中での真空中での70℃での乾燥によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450℃で焼成するが、酸化物の形成が強い可能性であるために温度は局所的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇(5℃/h)させる。得られた固体生成物は次に加熱して良好な触媒成長を行わせ残留有機物を除去するために6時間600℃で再度焼成する。

第2の方法では、得土酸、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硫酸塩の形で所要の割合で(化学当量でもそうでなくとも)エチレングリコールに溶解した α -ノルボルネン酸中に導入する。貴金属は α -ノルボルネン酸および酸化ルチニウムの形で導入する。一様化した後、混合物は250℃程度の温度に加熱して大部分の硫酸塩と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450℃に次に600℃に6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600℃よりも低いと所要の物質が形成されない。600℃よりも高いと、若干のシントリングが生じて比表面積が減少して触媒の活性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または硫酸塩混合物の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形でまたはコーズライトのような耐火物で作られたハニカムの上に沈着させて使用される。

20乃至30mmの厚度の厚さの高度に均一な沈着を作るインプレグネーション法は活性剤の合成の微細な制御においてプラズマエレクトロライザー中で12時間の時間によってスラップを形成すると言うこととなる。支持体は次に酸溶液中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気によって過熱の閉塞を防止する。インプレグネートした支持体は600℃の温度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全量なしであることで区別されるがこれは白金酸の結晶および貴金属の価格に関連して非常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の例を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン機関排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は厚さ2mm、長さ2mmの押し出しの形であり、

ガスは次の組成、 $H_2O = 10\%$

$CO_2 = 13\%$

$CO = 1.25\%$

$C_3H_8 = 400ppm$

$NO = 2000ppm$

$O_2 = 0.75\%$

$N_2 = 74.75\%$ を有し、

$VVE = 100000Hr^{-1}$

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3, Pt_{1.2}O_{1.75}$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素(HC)をそれぞれ450%および98%を炭化するのに必要とする温度の値を示す。比較のために類似アルミナ上への白金(質量で0.3%)で形成される触媒の特性を示す。

例2

触媒

1 Pt/Al_2O_3

2 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$

3 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}O_{3.1}$

4 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.998}Pt_{0.001}O_3$

5 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Pt_{0.001}O_{3.012}$

(表1 単位)

	$C_{CO50\%}$	$C_{CO98\%}$	$C_{HC50\%}$	$C_{HC98\%}$
1	318℃	>330℃	314℃	418℃
2	400℃	>330℃	318℃	400℃
3	318℃	>330℃	310℃	403℃
4	312℃	450℃	316℃	371℃
5	318℃	371℃	328℃	381℃

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性相によって得られることを示している。

例2

この例は3方向触媒を作るために NO_x の還元に関してM陽イオン置換ラクナに付随するルチニウムの作用と白金またはパラジウムに付随するルチニウムとラクナの作用を示す。

表Iは試験した触媒の成分を示す。

表I

触媒	成分
1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_3$
2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$
3	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$
4	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.09}\text{O}_3$
5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$
6	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$
7	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$
8	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.008}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$

表IIはこの各種の触媒で得られた結果をまとめたものである。

表IV

触媒	CO	HC	NO
a	200℃	200℃	-
b	150℃	150℃	-
c	150℃	200℃	-
d	183℃	183℃	-
e	312℃	232℃	-
f	150℃	150℃	-
g	160℃	200℃	-
h	140℃	135℃	-
i	150℃	170℃	-
j	130℃	230℃	230℃
k	180℃	210℃	200℃

* : 900℃で空気中で5時間熱処理させた触媒 (5%の割合)

表III

触媒	C CO85%	C HC85%	C NO85%
1	>1550℃	400℃	-
2	500℃	412℃	412℃
3	>1550℃	405℃	520℃
4	480℃	400℃	350℃
5	355℃	360℃	360℃
10	375℃	350℃	345℃
11	470℃	450℃	385℃

マトリックス中へのルチニウムの導入が NO_x の減少をもたらし、ルチニウムと白金とカチオンラクナまたはルチニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付随する白金グループからの金属の極少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の実行の有無に関係なしに支持された金属型の触媒と比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

例4: 灰の燃焼

固定は7.0重量%のカーボンブラックと1.5%のガスオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成灰で行った。灰の燃焼および試験のための触媒と灰に適合した灰(灰/触媒の比は1.5重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2燃焼ピークの頂点に夫々対応する温度 T_1 と T_2 および燃焼の終点温度 T_3 を示す。

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	258	270	720
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$	275	480	650
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pd}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$	275	480	650

灰は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性が高いことを示している。

例5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	550	570	730
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 900℃	525	540	680
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 900℃	530	450	575
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Pd _{0.008} O ₂ 900℃	505	525	675
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Pd _{0.008} O ₂ 900℃	530	490	585

ラネチウム付きの触媒は価値かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の触媒はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	550	570	730
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂	520	450	475
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.9} Ru _{0.1} O ₂	505	490	610
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.999} Pt _{0.001} O ₂	505	490	600

この結果はサイトBの金属原子に置換したベラジウム

要 約 書

本発明は燃焼ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 $L_x L'_{1-x} M_y M'_{1-y} z O_2$ を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここでLはランタニウムと土壌類から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbまたはNbから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、φはカチオンラタナ(cation lacuna)であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ で、 $0.85 < y+z \leq 1$ である。本発明の触媒は特にNOの除去に関してディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

修正書の要約文提出書(特許法第134条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

後燃使用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシアリテ・エ・テクニク・ザン・トレイトマン・
ド・シムルフェース・エスチーテーニス

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号

第6セントラルビル

電話 東京(03)3580-1926 (代)

氏 名 弁護士(6127) 佐々木 宗治



5. 修正書の提出年月日

1992年 4月 3日

および1992年10月21日

6. 添付書類の目録

(1) 修正書の要約文

1通

例3

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.998} Pd _{0.001} O ₂ 800℃	825	840	680
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.998} Pd _{0.001} O ₂ 800℃	280	450	575
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.9} Pd _{0.008} O ₂ 800℃	808	825	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.9} Pd _{0.008} O ₂ 800℃	280	450	680

ラメナ付きの触媒は低価な貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。即ちの結果はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.998} Pd _{0.001} O ₂	280	450	475
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.9} Ba _{0.1} O ₂	805	818	810
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.998} Pt _{0.001} O ₂	285	455	680

この結果はサイトBの金属原子に置換したベラジウム

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の有無に関係なしに支持された金属網の触媒に比較して同一温度か、これよりも若干良好である。

COと酸化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラテナの両者を含む触媒について得られる。

例4: 触媒の組成

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成煤で行った。煤のみのおよび試験のための触媒と密に混合した煤(煤/触媒の比は15重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下図は第1および第2燃焼ピークの頂点に夫々対応する温度T₁とT₂および燃焼の終点温度T₃を示す。

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	670	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.9} O ₂	275	480	640
La _{0.8} Sr _{0.2} Ba _{0.91} O _{0.09} O ₂	275	480	540

煤は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラテナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

請求の範囲

1. 一般式



を有し、ここに、

Lはランタニドと希土類から選択した元素を示し、L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

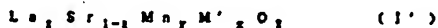
MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラテナ(cation lattice)を示し、

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y+z < 1であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの処理用の触媒。

2. 一般式



を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

0 ≤ 1-x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z=1, であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に設置されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

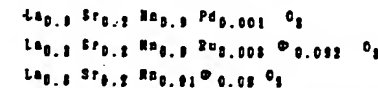
7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10. 0 < z ≤ 0.01, y+z < 1, また、0.85 < y < 1であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの煤を含む排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:

便用。

14. ゾル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合で L、L' および M の両酸塩および M' の先置物質の溶液から出発することを特徴とする請求項 1乃至 10 の任意 1項に記述の処置を施す方法。

16. し、し' およびⅢの組成はエチレングリコール中へのくえん酸の固着に帰納され、これに1またはそれ以上の重金屬Ⅲ'の先駆物質が添加されて、前成分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

[illegible]

FR 910608
SA 09753

This document contains neither recommendations nor conclusions of the FBI. It is the property of the FBI and is loaned to your agency; it and its contents are not to be distributed outside your agency.

10/10/77

Prisoner Number after his transfer to court	Parole date	Prisoner Family name	Parole date
D-4-6715623	10-02-69	CU-a-4820878	11-09-69
CU-A-4049183	20-09-77	CA-a-1365079	19-12-79
		CA-a-21074281	23-03-80
		CE-a-2468251	17-06-78
		CE-a-2465311	17-06-78
		FE-a-2267283	09-02-76
		FE-a-2267283	09-02-76
		CE-a-1418785	28-10-77
		CE-a-1418785	28-10-77
		FE-a-55038295	03-07-76
		FE-a-55078567	23-08-76
		EL-a-7413378	14-04-76
90-A-8795186	13-04-83	CU-a-3741889	22-06-89
		FE-a-3944326	08-11-89
		JO-T-2562344	09-01-80
EP-A-0313723	18-10-89	CU-a-1262943	13-10-89
		CU-a-6918339	23-07-80

第1頁の続き

④Int.Cl.

B 01 J 23/84

識別記号

ZAB

庁内整理番号

8017-4G

④発明者	クルティエヌ, ビエール ユー ジェーヌ	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、ルー シャルル・フ アルー 5
④発明者	ジ アン, フ ア	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、スクワール シャル ル・ガールニエ 3
④発明者	スリラハーユ, ウーリアンジイ ー	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、スクオール カミー ユ・エス・セーシ 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.